

УДК 504.06

Ю.Ю. Виставна, А.І. Решетченко, Д.В. Дядін

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків

ВАЖКІ МЕТАЛИ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ МІСЬКОЇ ТА РЕГІОНАЛЬНОЇ СИСТЕМИ БАСЕЙНУ Р.СІВЕРСЬКИЙ ДОНЕЦЬ

Метою роботи була оцінка просторового розповсюдження металів у донних відкладах річок Оскіл, Лопань, Уди та Сіверський Донець на території Харківської, Донецької та Луганської областей. Метали, а саме Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn та Hg було проаналізовано індукційно-плазмовим методом сумісним з мас - спектрометрією. Був розрахован коефіцієнт сумарного забруднення у 16 місцях відбору проб. Найбільші варіації спостерігалися у Cd, Cr, Cu, Hg та Zn. Результати дослідження показали, що антропогенне навантаження на водні об'єкти активно виявляється як на міських територіях на ділянках скиду стічних вод, так і у сільській місцевості за рахунок площинного забруднення поверхневим стоком від сільськогосподарських угідь.

Ключові слова: донні відклади, важкі метали, антропогенне навантаження, коефіцієнти концентрації.

Вступ

Багаторічні спостереження за станом водних об'єктів засвідчують тенденцію погіршення гідрохімічних характеристик та якості води в результаті тривалого антропогенного навантаження [1]. Одним з пріоритетних забруднювачів поверхневих водних об'єктів залишаються важкі метали, що мають токсичний, мутагенний та канцерогенний вплив на живі організми [2]. Також вони мають властивість накопичуватися у донних відкладах та живих тканинах.

Головною річкою Сходу України є Сіверський Донець з притоками Оскіл, Лопань та Уди, середньорічні концентрації хімічних речовин у воді яких перевищують рибогосподарські нормативи за такими показниками – марганець, мідь, залізо загальне, нафтопродукти, хром VI, кобальт, нітрити, сульфати та БПК₅ [3]. Проведення моніторингу ускладнюється через відсутність фонових концентрацій металів у воді та донних відкладах, які відіграють важливу роль у формуванні гідрохімічного режиму водних мас і функціонуванні екосистем водойм. Утворення техногенних відкладів обумовлено зміною умов формування твердого стоку. Саме техногенні донні відкладення є концентраторами основної маси забруднюючих водні системи речовин, які не тільки розчиняються у воді, але і частково інактивуються, вступаючи у взаємодію між собою (нейтралізація, комплексоутворення та інші реакції), або ж утворюють нові сполуки, більш токсичні, ніж вихідні.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Дослідженням питань забруднення важкими металами водних об'єктів України вже багато десяти-

тилій [4]. Проблемам вмісту важких металів у поверхневих і підземних водах басейну Сіверського Донця присвячені окремі дослідження і публікації [5]. Але малодослідженими залишаються просторові варіації важких металів у донних відкладах поверхневих вод та джерела їхнього надходження до річкової системи.

За попередніми даними [6] у річках басейну Сіверського Донця зустрічаються значні концентрації важких металів як у воді, так і у донних відкладах. У зв'язку з цим постають питання про оцінку розповсюдження важких металів у міських та регіональних системах річного басейну Сіверського Донця [7]. Басейн Сіверського Донця (54520 км² на території України) є найбільшим річковим басейном Східної України. Річкова мережа басейну складається з 425 водотоків з довжиною більше 10 км і 11 річок з довжиною понад 100 км.

Накопичення мікроелементів в донних відкладах є індикатором екологічного стану водної системи. Проблема накопичення важких металів є прямо пропорційною до проблеми забруднення поверхневих вод важкими металами. Найбільш розвинена ця проблема у містах із розвинутою інфраструктурою. У зв'язку з тим, що водопостачання для питних потреб населення здійснюється із ріки Сіверський Донець, то накопичення важких металів в донних відкладах басейну цієї річки є найбільш небезпечним для здоров'я населення міста Харкова.

Мета та завдання дослідження

Метою роботи є оцінка просторового розповсюдження важких металів у донних відкладах річок Оскіл, Лопань, Уди та Сіверський Донець.

Завданнями дослідження стали: 1) розробка мережі моніторингу донних відкладів у басейні річки Сіверський Донець; 2) відбір та аналіз донних відкладів на вміст важких металів та 3) оцінка стану донних відкладів.

Об'єкт і методи дослідження

Басейн Сіверського Донця досліджувався разом із найбільшими суббасейнами річок Уди, Лопань і Оскол у межах України. Для визначення наявності металів в поверхневих водах використовувалися стандартні методи відбору проб води [8]. Було розроблено мережу просторового моніторингу важких металів у донних відкладах, яка включала щонайменше 15 точок у найбільш ключових створах басейну (рис. 1).



Рис. 1. Розташування місць відбору донних відкладів у поверхневих водах

Проби донних відкладів аналізувалися на вміст Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn та Hg. Аналіз проводився за допомогою індукційно-плазмової мас – спектрометрії (ICP-MS). Межа визначення становила 0,02 мкг/л для більшості металів.

Статистичне опрацювання отриманих результатів лабораторних досліджень включало розрахунки середніх значень, стандартного відхилення та коефіцієнтів варіації.

Результати досліджень

За результатами дослідження було визначено закономірності просторового розповсюдження елементів у басейні р. Сіверський Донець (Таблиця 1).

Найбільші просторові варіації (коефіцієнт варіації > 100%) було виявлено для таких елементів: Cd, Cr, Cu, Hg та Zn. Такі варіації скоріше за все пов'язані з наявністю значної кількості антропогенних джерел надходження елементів у водний басейн, і в меншому ступені з особливістю розповсюдження геологічних порід. Загалом, за середнім значенням концентрацій, геохімічна формула розповсюдження

елементів у донних відкладах у басейну Сіверський Донець мала наступний вигляд: $Mn > Zn > Cr > Cu > Ni > Pb > Li > As > Cd > Hg$, що дещо відповідає геохімічній формулі для регіонального фону: $Mn > Zn \geq Cr > Ni > Cu > Pb > Li > Cd > As > Hg$

Для оцінки рівнів накопичення металів використовували коефіцієнти концентрації, які розраховували як відношення вмісту елементу в донних відкладах до його усередненої концентрації у земній корі (кларку) за Виноградовим [10]:

$$K_c = \frac{C_{\text{дон.}}}{C_{\text{кларк}}} \quad (1)$$

де $C_{\text{дон.}}$ – концентрація металу в донних відкладах, мг/кг або %;

$C_{\text{кларк}}$ – усереднена концентрація металу в земній корі (кларк), мг/кг або %.

З метою інтегральної оцінки стану водних об'єктів було проведено оцінку забруднення донних відкладів за сумарним показником забруднення [9]. Цей показник розраховувався за формулою:

$$Z_c = \sum_{i=1}^m K_c - (m-1) \quad (2)$$

де K_c – коефіцієнт концентрації елементів, що перевищують 1;

m – кількість коефіцієнтів концентрації, що перевищують 1.

Переважає більшість досліджених металів виявили дуже схожий просторовий розподіл уздовж водотоку Сіверського Донця. Найвищими показниками характеризується точка SD02, яка розташована нижче впадіння р. Уди біля с. Есхар, за рахунок привнесення забруднених вод Уд із боку Харківської агломерації та можливого впливу золівдвалів Есхарівської електростанції. Найнижчі коефіцієнти концентрації були виявлені у точці SD04 на території м. Святогірськ, можливо завдяки переважно піщаному складу донних відкладів, їх високому промивному режиму та відсутності інтенсивних джерел забруднення водотоку на цій ділянці. У точці SD05 відбувається відносно підвищення концентрацій усіх металів без виключення, що є недивним для території з таким високим промисловим навантаженням як Донецька і Луганська область.

У межах суббасейну р. Уди просторові коливання вмісту металів також варіюють помітно, але одночасно. Відносний сплеск концентрацій відбувається у точці U03 перед злиттям Уд і Лопані. Оскільки підвищуються концентрації кадмію, свинцю і ртуті, можна припустити вплив забрудненого поверхневого стоку з автодоріг і авторинку Лоск, що розташований поряд.

Таблиця 1 – Вміст елементів у донних відкладах річок Лопань (L01–L04), Уди (U01–U05), Оскіл (OS01–OS02) та Сіверський Донець (SD01–SD05)

Точка	Концентрації, %						Концентрації, мг/кг								
	Al	Fe	Ca	Mg	P	Mn	Cr	Ni	Zn	Cu	Li	Pb	As	Cd	Hg
L01	3,756	3,348	0,992	0,668	0,052	0,652	58,85	65,74	36,87	21,54	30,23	12,30	8,81	0,10	0,0550
L02	1,226	1,475	1,444	0,238	0,076	0,608	22,73	264,30	12,76	27,63	9,56	21,74	2,50	0,10	0,0232
L03	1,842	2,036	3,508	0,431	0,059	1,178	68,15	347,90	24,09	84,90	16,20	64,06	5,62	2,12	0,1540
L04	0,356	0,448	0,342	0,07	0,024	0,782	289,30	152,10	32,29	88,90	1,50	20,17	2,50	4,08	0,1940
OS01	1,020	0,797	4,122	0,194	0,035	0,464	15,96	25,96	10,16	5,37	7,06	2,80	2,50	0,10	0,0144
OS02	0,759	0,647	1,258	0,221	0,024	0,159	14,45	14,56	7,67	4,44	5,74	4,03	2,50	0,10	0,0060
U01	2,844	2,289	0,809	0,503	0,031	0,704	45,22	46,20	25,91	16,36	21,19	10,08	5,82	0,10	0,0360
U02	0,441	0,454	0,138	0,072	0,018	0,121	8,92	6,24	3,73	0,50	1,50	0,50	2,50	0,10	0,0020
U03	1,614	1,495	0,938	0,298	0,084	0,501	51,80	72,60	20,43	20,49	11,15	16,27	2,50	0,56	0,1110
U04	0,369	0,383	0,15	0,069	0,013	0,384	39,73	36,59	8,40	13,03	1,50	4,26	2,50	0,82	0,0190
SD01	0,713	0,622	1,918	0,125	0,024	0,362	15,40	17,15	7,49	4,85	4,72	2,73	2,50	0,10	0,0380
SD02	0,967	1,209	0,719	0,191	0,03	0,607	90,04	111,60	23,19	44,06	9,00	12,13	2,50	2,11	0,0514
SD03	1,611	1,37	1,13	0,313	0,163	0,661	32,69	41,46	17,68	7,94	10,71	5,31	2,50	0,10	0,0118
SD04	0,449	0,42	0,478	0,085	0,008	0,103	10,96	11,40	4,62	2,34	3,06	2,56	2,50	0,10	0,0013
SD05	1,164	1,282	1,597	0,276	0,058	0,581	59,44	165,60	14,54	34,64	9,26	8,58	2,50	0,50	0,1600
середнє значення	1,23	1,22	1,30	0,25	0,52	466,67	54,91	16,66	91,96	25,13	9,49	12,50	3,35	0,74	0,06
стандартне відхилення	0,97	0,841	1,147	0,175	0,281	394,95	69,184	10,208	101,13	28,035	7,984	15,725	1,885	1,155	0,064
коефіцієнт варіації, %	75,5	69,0	88,1	69,7	53,5	84,6	126,0	61,3	110,0	111,6	84,1	125,8	56,3	156,5	109,8
кварк [10]	8,07	5,33	3,81	2,26	0,1	900	93	70	68	53	25	13	1,8	0,17	0,072

Донні відклади у р. Лопань на території міста (точки L02–L04) характеризуються найвищими серед інших досліджених точок показниками акумуляції металів. Більшість мікрокомпонентів, за винятком Cr, Li і Ni, виявлені у підвищених відносно кларку концентраціях. Очевидним є негативний вплив на якість водотоку від промислових зон і житлової забудови, якими протікає Лопань у місті, та від скиду стічних побутових вод із Диканівських очисних споруд. На очисних спорудах відбувається змішування промислових та побутових стоків перед проходженням очистки, і, як наслідок, скидні стоки можуть мати високі концентрації важких металів. Однак, слід зауважити, що у точці U04, розміщеної нижче за течією на виході з території Харкова, аномального накопичення металів не виявлено. Це підтверджує роль донних відкладів як депонуючого середовища, забруднення якого часто носить локальний за простором характер.

Басейн річки Оскіл характеризується в цілому зниженням концентрацій металів у донних уніз за течію.

Уздовж всього басейну Сіверського Донця і його приток спостерігаються підвищені концентрації фосфору. Найбільш вірогідно, що компонент надходить до поверхневих вод надлишково та повсюдно, що пов'язано з потужним антропогенним навантаженням. Найбільший внесок тут можуть давати змиви поверхневого стоку з сільськогосподарських угідь, де інтенсивно використовують мінеральні добрива, у тому числі фосфатні. Іншим джерелом надходження сполук фосфору можуть виступати стічні побутові води, що неорганізовано потрапляють із сільської забудови або скидаються після очисних споруд на міських територіях.

Важкі метали – Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, As, Zn – коливаються дуже різноспрямовано по водотоках, що є наслідком нерівномірного розташування джерел їхнього надходження. Привертають увагу підвищені концентрації As і Cd у більшості точок дослідження в усіх водотоках. Цілком можливо, що їхнє надходження носить комплексний характер, об'єднуючи потрапляння від забудованих територій та сільськогосподарських угідь.

Було розраховано сумарний показник забруднення донних відкладів (таблиця 2).

Не зважаючи на наявні ознаки антропогенного впливу, сумарний показник забруднення у більшості точок становить менше 10, що дозволяє вважати рівень забруднення водного об'єкту в них слабким.

Таблиця 2 – Сумарний показник забруднення донних відкладів (Z_c)

Точка	Z_c	Рівень забруднення водного об'єкту
L01	11,20	середній
L02	9,55	слабкий
L03	38,16	сильний
L04	45,04	сильний
OS01	5,50	слабкий
OS02	2,18	слабкий
U01	10,00	середній
U02	1,77	слабкий
U03	9,52	слабкий
U04	9,88	слабкий
SD01	4,36	слабкий
SD02	22,62	середній
SD03	8,21	слабкий
SD04	1,58	слабкий
SD05	11,46	середній

Висновки

Проведені дослідження показали, що формування геохімічного складу донних відкладів відбувається під впливом як природних, так і антропогенних факторів. Донні відклади на території, що досліджувалася, акумулюють важкі метали, які надходять до річкового басейну декількома міграційними шляхами – з водним потоком із верхів'їв басейну, з атмосферними випадіннями, з поверхневим стоком та підземними водами, що розвантажуються в річковій долині.

Найбільш помітний вплив на склад донних відкладів і, відповідно, на стан водотоків, чинить міська агломерація, де відбувається забруднення поверхневим стоком та недоочищеними стічними водами, що скидають у водні об'єкти. Це виявляється у підвищених концентраціях кадмію, свинцю, хрому, цинку та інших токсичних важких металів.

На території сільської місцевості виявляється площинний вплив сільськогосподарської діяльності, а також потрапляння неорганізованого поверхневого стоку і побутових стічних вод. Підвищений рівень накопичення фосфору, миш'яку та кадмію є характерним для більшості точок спостереження за площею всього басейну.

Транскордонний вплив на стан водотоків здійснюється за рахунок природного і техногенного привнесення заліза, алюмінію, літію, марганцю та інших металів із ділянок освоєння залізрудних родовищ у верхів'ях басейну та можливих скидів промислових стоків.

Література

1. Вишневецький В. І. Гідрологічні характеристики річок України / Вишневецький В. І - К.: Випол, 2000. – 376 с.
2. Линник П. Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. 2007 – 2, № 2. – с.130-145.
3. Васенко, О.Г. Сіверський Донець. Водний та екологічний атлас [Text] / О.Г. Васенко, А.В. Гриценко, Г.О. Карабаши, П.П. Станкевич та ін. – Х.: Райдер, 2006. – 188с.
4. Линник П. Н., Линник Р.П., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. 2006 – 1, № 1. – с. 4-26.
5. Vystavna, Y. Nitrates in springs and rivers of East Ukraine: distribution, contamination and fluxes [Text] / Yakovlev V., Vystavna Y., Diadin D., Vergeles Y.// Appl. Geoch. 2015. – Vol. 53. – P. 71-78. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.009
6. Топачевский И. В. Сапропели пресноводных водоемов. / Топачевский И. В. - Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ, Киев, 2011 – 72 с.
7. Виставна, Ю.Ю. Дослідження нітратного забруднення гідросфери у трансграничному районі басейну Сіверсько-го Донця [Text] / Ю.Ю. Виставна, В.В. Яковлев, Д.В. Дядін., Ю.І. Вергелес, А.В. Чистикова, І.О. Жидких// Восточно-Европейский журнал передовых технологий 2014. - № 6/10 (72). - с. 20 – 27.
8. ДСТУ ISO 5667-6-2001. Якість води. Відбирання проб ч.6. Настанови щодо відбирання проб води з річок та інших водотоків. – К., 2002. – 11с.
9. Геохимия окружающей среды/[Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др]; под ред. Ю.Е. Саэт.-М.:Недра, 1990-335с.
10. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
3. Vasenko O.G., Grycenko A.V., Karabash G.O., Stankevich P.P. (2006). *Seversky Donets. Hydrological and ecological atlas*. Kharkiv, Ukraine: Rayder.
4. Linnik R.N., Linnik R.P., Zaporozhec O.A. (2006). *The methods of the investigation of heavy metals forms in surface waters of Ukraine and the role of organic matters in its migration. Methods and objectives of chemical analysis*, 1 (1), 4 – 26.
5. Yakovlev V., Vystavna Y., Diadin D., Vergeles Y. (2015) *Nitrates in springs and rivers of East Ukraine: distribution, contamination and fluxes*. *Applied Geochemistry*, 53, 71-78.
6. Topachevsky I.V. (2011). *Sapropel of fresh surface water bodies*. Kiev, Ukraine: The Department of Marine Geology and Ores Sedimentation, NAS.
7. Vystavna Y., Yakovlev V., Diadin D., Vergeles Y., Chistikova A., Zhydkikh I. (2014). *The investigation of nitrates contamination in transboundary zone of the Seversky Donets water basin*. *Eastern – European Journal of Enterprise Technologies*, 6/10 (72), 20 – 27.
8. DSTU ISO 5667-6-2001. *Water quality. Sampling. Part 6*. Kiev.
9. Sayet Y.E. Revich B.A., Yanin E.P. (1990). *Environmental geochemistry*. Moscow, USSR: Nedra.
10. Voytkovich G.V., Kokyn A.V., Myroshnikov A.Y., Prokhorov V.G. (1990). *The manual on the geochemistry*. Moscow, USSR: Nedra.

Рецензент: д-р техн. наук проф. Ф.В. Стольберг, Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова.

Автор: ВИСТАВНА Юлія Юріївна
Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, кандидат технічних наук, доцент.
E-mail – vystavna@ukr.net

Автор: РЕШЕТЧЕНКО Альона Ігорівна
Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, аспірант.
E-mail – alena.reshetchenko@mail.ru

Автор: ДЯДІН Дмитро Володимирович
Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, старший викладач
E-mail – dmdyadin@gmail.com

References

1. Vyshnevsky V.Y. (2000). *Hydrological characteristics of rivers in Ukraine*. Kiev, Ukraine: Vypol.
2. Linnik R.N., Vasylichuk T.A., Linnik R.P., Ygnatenko Y.Y. (2007). *The forms of heavy metals in surface waters of Ukraine and the role of organic matters in its migration. Methods and objectives of chemical analysis*, 2 (2), 130 – 145.

HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF URBAN AND REGIONAL SYSTEMS BASIN R. SIVERSKY DONETS

Y.Y. Vystavna, A.I. Reshetchenko, D.V. Dyadin

The aim was to assess the extensive distribution of heavy metals in bottom sediments of rivers Oskol, Lopan, Udy and Seversky Donets on the territory of Kharkiv, Donetsk and Lugansk regions. Trace metals: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn and Hg were analyzed using ICP-MS method. The index of the contamination was calculated for 16 sampling sites. The significant variations of Cd, Cr, Cu, Hg and Zn were identified. The results showed that anthropogenic pressure on water bodies is high in urban areas and downstream of wastewater discharge. Contamination in rural areas were less when compared to urban, but still indicated the influence of runoff from agricultural lands.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, anthropogenic pressure, concentration, index of contamination.